

ESTERIFIED AND POLYESTER-GRAFTED STARCH

(0. W2053-01)

Patent number: JP8301994**Publication date:** 1996-11-19**Inventor:** TANAKA HIDEYUKI; KAWAMATSU TETSUYA;
OKUMURA YASUHITO; TANAKA HIROSHI**Applicant:** NIPPON KOONSUTAAC KK**Classification:****- international:** C08B31/04; C08B31/16; C08G63/664; C08L3/06;
C08L67/04; C08B31/00; C08G63/00; C08L3/00;
C08L67/00; (IPC1-7): C08G63/08**- european:** C08B31/04; C08B31/16; C08G63/664; C08L3/06;
C08L67/04**Application number:** JP19950133873 19950531**Priority number(s):** JP19950133873 19950531; JP19950044491 19950303**Also published as:** US5693786 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP8301994**

PURPOSE: To provide a starch deriv. which, when subjected to molding or the like, can easily impart necessary flexibility and toughness on a practical level without the incorporation of any plasticizer or with the incorporation of a minor amt. of a plasticizer to the molding and, at the same time, can easily provide a molding having moisture-related properties on a practical level. **CONSTITUTION:** A starch which has been esterified and, at the same time, grafted with a polyester. The corresponding acid for the esterification is at least one member selected among 2-18C satd. and unsatd. fatty acids and arom. carboxylic acids. The polyester is a polymer prepnd. by the ring-opening polymn. of at least one four- to twelve-membered lactones and has a terminal hydroxyl group which has been substantially hindered by esterification.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2742892号

(45)発行日 平成10年(1998)4月22日

(24)登録日 平成10年(1998)2月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 G 63/08
C 08 B 31/02識別記号
NLXF I
C 08 G 63/08
C 08 B 31/02

NLX

請求項の数13(全12頁)

(21)出願番号 特願平7-133873

(22)出願日 平成7年(1995)5月31日

(65)公開番号 特開平8-301994

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

審査請求日 平成9年(1997)9月8日

(31)優先権主張番号 特願平7-44491

(32)優先日 平7(1995)3月3日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 391026210

日本コーンスター株式会社
愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19
号

(72)発明者 田中 秀行

愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー
ンスター株式会社 開発研究所内

(72)発明者 川松 哲也

愛知県碧南市玉津浦町1番地 日
本コーンスター株式会社 開発研究所
内

(74)代理人 弁理士 飯田 堅太郎 (外1名)

審査官 弘實 謙二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エステル化ポリエステルグラフト化澱粉

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】エステル化と共に、ポリエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、前記エステル化の対応酸が、炭素数2~18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、

前記ポリエステルが、環員数4~12の1種または2種以上から選択されるラクトンの開環重合体であり、末端水酸基が略エステル封鎖されている、ことを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉。

【請求項2】請求項1において、前記エステル化の置換度(DS)が0.1~3.0であり、前記ポリエステルのグラフト化分子置換度が0.1~2.0であることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉。

2

【請求項3】請求項1または2に記載のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉を合成する方法であって、ビニルエステルまたは酸無水物・塩化物をエステル化試薬とし、ラクトンをグラフト化試薬として、非水有機溶媒中でエステル化/グラフト化触媒を使用して澱粉と反応させ、前記エステル化及びグラフト化の両反応を同時的または逐次的に行なうことを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

10 【請求項4】請求項3において、前記非水有機溶媒が、①澱粉溶解性の有機溶媒、及び/又は②澱粉非溶解性であって、ビニルエステル・ラクトン・エステル化グラフト化澱粉溶解性(相溶性)の有機溶媒、であることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項5】請求項3又は4において、前記エステル

化／グラフト化触媒が、①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物・鉱酸塩・炭酸塩又は金属アルコキシド②ジメチルアミノピリジン等の有機物層間転移触媒、及び、③第4級アンモニウム塩等のアミノ化合物、の各群のいずれかから選択されることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項6】 請求項3～5のいずれかにおいて、前記エステル化及び／又はグラフト化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくことを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項7】 請求項5又は6において、前記エステル化／グラフト化触媒として、アルカリ金属水酸化物、塩基性アルカリ金属塩及び金属アルコキシドのいずれかであることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項8】 請求項7において、澱粉に前記エステル化／グラフト化触媒及び澱粉溶解性の非水有機溶媒を加えて加温混練後、前エステル化試薬を加えて反応させた後、グラフト化試薬を加えて反応させることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項9】 請求項7において、高置換度エステル化澱粉 (DS: 2.0以上) に、前記エステル化／グラフト化触媒及び脱エステル化試薬として水を添加して脱エステル化後、グラフト化試薬を加えて反応させ、続いてエステル化試薬を加えて反応させることを特徴とするエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法。

【請求項10】 生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物において、

ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉で構成され、必要に応じて副資材として生分解性可塑剤及び／又はフィラーが配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 請求項10において、前記ベースポリマーとしてエステル化ポリエステルグラフト化澱粉に混合されるポリマーが、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、それぞれ生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリラクトンの群から1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 請求項10または11において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】 請求項10～12のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然

系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれかから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なエステル化ポリエステルグラフト化澱粉及びその合成方法、該エステル化ポリエステルグラフト化澱粉を用いた生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】 本明細書において「エステル化置換度 (DS)」とは、ポリエステルの末端水酸基と澱粉分子直結の水酸基のエステル型封鎖率を意味し、DS = 3 は 100% 封鎖を意味する。

【0003】

【従来の技術】 近年環境問題が討議される中で、各種の生分解性プラスチック（熱可塑性樹脂組成物）の開発が盛んである。その中で、高度エステル化澱粉やポリエステルグラフト澱粉等の澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックに関する提案も種々なされている。なお、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、公知文献として下記のようなもののが存在する。

エステル化澱粉の例としては、U.S.P. 5367067、P.C.T./U.S. 92/02003 等があり、他方、グラフト化澱粉の例としては、特開平5-125101号、及び "A New Bio-degradable Plastic Made from Starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer" (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 459-465, 1978) 等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らが知る限りにおいては、澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックが実用化され上市された例を見聞しない。

【0005】 その理由は、下記の如くであると推定される。

【0006】 即ち、高度エステル化澱粉やポリエステルグラフト重合化のみの澱粉を使用した成形品等（成形品・フィルム・シートを言う。）について、本発明者らが、物性試験を行った結果によれば、

①成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの韌性を得難い。実用化レベルの韌性を得ようしたり、また軟質成形品を得ようとすると多量に可塑剤を配合する必要がある（可塑剤の多量配合は強度低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす）。

【0007】 ②成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、感水性が高く、耐水性・耐湿性・撥水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

【0008】 本発明は、上記にかんがみて、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの韌性を容易

に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連性のものが容易に得られる澱粉誘導体及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物に想到した。

【0010】(1) 請求項1～2に係るエステル化ポリエステルグラフト化澱粉は、エステル化と共に、ポリエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリエステルが、環員数4～12の1種または2種以上から選択されるラクトンの開環重合体であり、末端水酸基が略エステル封鎖されている、ことを構成の全部または要部とするものである。

【0011】(2) 請求項3～9に係るエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法は、請求項1または2に記載のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉を合成する方法であって、ビニルエステル又は酸無水物・塩化物をエステル化試薬とし、ラクトンをグラフト化試薬として、非水有機溶媒中でエステル化／グラフト化触媒を使用して澱粉と反応させ、エステル化及びグラフト化の両反応を同時的または逐次的に行うこと、を構成の全部または要部とするものである。

【0012】(3) 請求項10～13の熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉で構成され、必要に応じて副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを構成の全部または要部とするものである。

[0013]

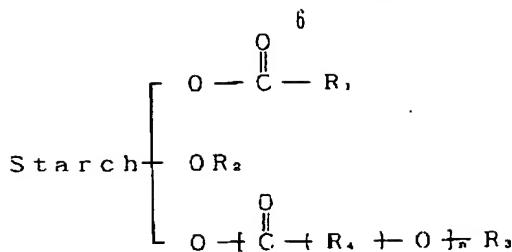
【手段の詳細な説明】

A. 本発明のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉は、基本的には、エステル化と共に、ポリエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリエステルが、環員数4～12の1種または2種以上から選択されるラクトンの開環重合体であり、末端水酸基がエステル封鎖構成である。

〔0014〕即ち、エステル化ポリエステルグラフト化澱粉は、下記構造式で示されるものである。

[0015]

【化 1】



[0 0 1 6]

ここで Starch : 濃粉 (低度変性化工濃粉を含む) 分子残基

10 む) 分子残基
R₁ : 炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか
R₂ : 水素または炭素数2～18のアシル基
R₃ : 炭素数2～18のアシル基または水素
R₄ : C_mH_{2m} (m=1～11) で代表される1種又は2種以上のアルキレン基、又はエチリデン基
なお、R₁、上記アシル基におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアリル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクテニル等のアルケニル基等を、アリール基としては、ベンジル・Pトルイル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げることができる。これらの内で、メチル・エチル・プロピル等のアルキル基がとくに好ましい。

【0017】(1) ここで、エステル化置換度 (DS) は 0.1~3.0 (望ましくは 0.5~3.0) であり、ポリエステル (ポリラクトン) のグラフト化分子置換度が 0.1~2.0 (望ましくは 0.2~1.0) である。

【0018】なお、グラフト化分子置換度 (MS) とは、下記計算式で求めたものを言う

【0019】MS = { (投入ラクトン重量 - 未反応ラクトン重量) / ラクトン分子量 } / (仕込み澱粉重量 / 澱粉分子量)

ここで、DSが0.1未満では吸湿性・成形性等の物性に改善効果が薄い。可及的に3.0に近い方が、成形品の耐水性等の水環境下物性が向上して望ましい。また、MSが、0.1未満でも可塑化は可能であるが、成形品に関する物性改善効果（生分解性を維持しながら水環境下物性を向上させる。）が薄く、2.0を越えるとコスト・反応時間と成形品物性の面から実際的ではない。

【0020】B. 上記エステル化ポリエステルグラフト化澱粉の合成方法は、特に限定されないが、下記方法で合成することが望ましい。

【0021】即ち、当該好適な方法は、ビニルエステルまたは酸無水物・酸塩化物をエステル化試薬とし、ラクトンをグラフト化試薬として、非水有機溶媒中でエステル化／グラフト化触媒を使用して澱粉と反応させ、前記両反応を同時的または逐次的に行うこと、を構成の全部または要部とするものである。

50 【0022】エステル化ポリエステルグラフト化澱粉の

原料澱粉としては、①コーンスター、ハイアミロースコーンスター、小麦澱粉等の地上茎未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉等の地下茎未変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された化工澱粉、等を、単独または複数併用して使用する。

【0023】また、エステル化及びグラフト化を逐次的に行う場合は、どちらを先にしてもよく、グラフト化後エステル化、エステル化後グラフト化等、任意であり、さらには、市販のエステル化澱粉またはポリエステル(ポリラクトン)グラフト化澱粉を、それぞれ、ビニルエステル・酸無水物・酸塩化物又はラクトンを試薬としてグラフト化またはエステル化しても良い。

【0024】<B-1>エステル化：

(2) エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル基炭素数2~18(好ましくは炭素数2~7)のものを、単独または複数併用して使用する。エステル基炭素数が18を越えると、試薬有効率は高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭素数2~7の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持できて(70%以上)望ましい。

【0025】具体的には、下記のものを例示でき(括弧内はエステル基炭素数の数)、それらの内で、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から望ましい。

【0026】①酢酸ビニル(C2)、プロピオン酸ビニル(C3)、ブタン酸ビニル(C4)、カプロン酸ビニル(C6)、カプリル酸ビニル(C8)、ラウリン酸ビニル(C12)、パルミチン酸ビニル(C16)、ステアリン酸ビニル(C18)等の飽和；または、アクリル酸ビニル(C3)、クロトン酸ビニル(C4)、イソクロトン酸ビニル(C4)、オレイン酸ビニル(C18)等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、②安息香酸ビニル、P-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステル)を使用可能である。

【0027】酸無水物・塩化物としては、炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)の有機酸の酸無水物・塩化物を挙げることができる。例えば、無水酢酸・プロピオン酸・酪酸、または、酢酸・プロピオン酸・酪酸クロライドを好適に使用可能である。

【0028】(3) 非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

【0029】この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。

【0030】また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して望ましい一方、ビニルエステルが液状(加熱溶融したもの)を含む。)のものに限られるとともに、若干の反応不均一性

を有する。

【0031】これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

【0032】(4) 非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるエステル化試薬を非水有機溶媒として使用できない、または、使用しない場合である。

【0033】ビニルエステル又は酸無水物・酸塩化物の種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合に比して、反応均一性が高い反面、ビニルエステル又は酸無水物・酸塩化物と溶媒との分離回収を必要とする。

【0034】この場合の非水有機溶媒としては、①ビニルエステルをジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ピリジン等の澱粉溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン等の澱粉非溶解性であって、また、ビニルエステル・酸無水物・酸塩化物・生成エステル化澱粉溶解性(但しビニルエステル・酸無水物・酸塩化物と非反応性)の極性溶媒を、単独または複数併用して使用することができる。

【0035】特に、DMSO、DMF、ピリジン等の澱粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から望ましい。

【0036】(5) エステル化触媒としては、下記例示の①アルカリ・アルカリ土類・両性金属のいずれかに属する金属の水酸化物及び/又は鉱酸塩もしくは有機酸塩、炭酸塩、或いは金属アルコキシド、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいずれかから選択して使用する。これらの内で、①が反応効率及び触媒コストの観点から好ましい。

【0037】①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、p-トルエンスルホン酸ソーダ等のアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；磷酸ソーダ、磷酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、硫酸カリ等の鉱酸塩；アルミニ酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の金属酸塩や水酸化物；炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩；ナトリウムメチラート；ナトリウムエチラート等のナトリウムアルコラート；アルミニウムイソプロピレート；アルミニウムエチレート等のトリアルコキシアルミニウム化合物；アルミニウムエチルアセトアセートジイソプロピレート等のアルコキシ系アルミニウムキレート化合物等の金属アルコキシド。

【0038】②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

【0039】③N-トリメチル-N-プロピルアンモニ

ウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物。

【0040】(6) 上記各種触媒は、製造に際して、予め澱粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や澱粉を溶解させない非水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して望ましい。

【0041】澱粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、原料澱粉を触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、溶媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、触媒を含む水溶液は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファー化装置でアルファー化する方法、触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をバッヂクリッカーより連続クリッカーや糊化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

【0042】(7) エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30～200℃、反応効率の見地から望ましくは、60～150℃とする。

【0043】従来の酸無水物を使用する反応においては、澱粉の低分子量化（加水分解）を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それより高温で反応を行なうことができ、反応効率を増大できる。

【0044】エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料澱粉1モルに対し、1～20倍モルとし、より好ましくは、1～7倍モルとする。

【0045】またエステル化触媒の使用量は、通常、対澱粉無水物当たり1～30%とする。

【0046】<B-2>グラフト化：

(1) グラフト化試薬としてのラクトン（二量体・三量体環状エステルを含む）は、環員数4～12の1種または2種以上から選択される。具体的には、 β -プロピオニラクトン(4)、 γ -、 δ -バレロラクトン(6)、 δ -、 ϵ -カプロラクトン(6、7)、ジサリチリド(8)、トリサリチリド(12)、1, 4-ジオキサン-2-オノン、グリコリド、ラクチド、トリメチレンカーボネート、エチレンオキサレート等が使用可能である。好ましくは環員数4から7のラクトン、特に、 ϵ -カプロラクトン、ラクチドが好ましい。

【0047】グラフト化は、前記エステル化の前工程または後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル澱粉をグラフト化しても良い。

【0048】(2) 重合法としては、特に限定されず、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等、任意であるが、グラフト化触媒をエステル化触媒と併用できるアニオン重合が望ましい。

【0049】また、重合に使用する溶媒は、エステル化に使用する非水有機溶媒（極性溶媒）中で行なうことが望ましい。

【0050】ここで、反応条件は、汎用澱粉に開環重合

によりグラフト化時の条件に準ずる。

【0051】例えば、アニオン重合の場合、

(3) グラフト化触媒としては、アニオン重合の場合前述のエステル化で使用するものも使用できる。カチオン重合の場合は、オキソニウム塩、プロトン酸、ルイス酸や、ルイス酸に共触媒を加えた系を使用可能である。このとき、グラフト触媒の配合量は、モノマーに対して、5 ppm～50 wt%とする。

【0052】また、配位重合の場合は、アルミニウムや亜鉛の有機金属化合物に0.5～1.0モル量の水やアセチルアセトンあるいはこの両者を加えて反応させた系で行なうことができる。

【0053】C. 本発明の生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、上記エステル化ポリエステルグラフト化澱粉で構成され、必要に応じて副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを基本的構成とする。ここで、ベースポリマー中のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の比率は、5～100 wt%、望ましくは、25～100 wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0～60 phr、望ましくは30 phr以下とする。また、フィラー配合量は、通常、0～200 phr、望ましくは0～150 phrとする。

【0054】(1) ベースポリマーとしてエステル化ポリエステルグラフト化澱粉に混合するポリマーとしては、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエステル、群から1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮合重合物、ポリビニルエステル以外のビニルモノマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、スチレンアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

【0055】具体的には、生分解性ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートバレート等。

【0056】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

【0057】ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等。

【0058】ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、等。

【0059】ビニルポリマー（ポリビニルエステルを除く）：塩化ビニル、ポリスチレン。

11

【0060】ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、等。

【0061】(2) 生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれからか1種または2種以上が選択して使用する。

【0062】具体的には、

フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート等
脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

脂肪酸エステル誘導体：スークロースオクタアセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートオキシ酸エステル：アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチルチル、トリアセチン、トリプロピオニン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等
磷酸エステル：磷酸トリブチル、磷酸トリフェニル等
エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

(3) フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上が選択して使用する。

【0063】具体的には、

無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チオク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種のシリカ塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス纖維、各種セラミック粉末等。

【0064】有機質フィラー：セルロース纖維や粉（誘導体含む）、木粉、パルプ、ピーカンファイバー、綿粉、穀物外皮粉、コットンリンター、木材纖維、バカス等

D. 用途

上記本発明のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉及び熱可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く幅広い展開が可能である。

【0065】(1) エクストルダー、キャスト、ロール、インフレーション等によるフィルム化・シート化する。

【0066】(2) 紙、シート、フィルム、不織布等の加工に使用して、ラミネート製品、塗工製品を得る。

【0067】(3) 紙の製造工程のいずれかの段階で添加

10

20

30

40

50

12

して機能性を紙・紙加工製品に付与する。

【0068】(4) 不織布の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を不織布・不織布加工製品に付与する。

【0069】(5) 水中にエマルジョン化又はサスペンション化して使用する。

【0070】(6) 射出・押し出し・ブロー・トランスファー・圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

【0071】

【発明の作用・効果】本発明のエステル化・グラフト化澱粉及びその合成方法並びに合成樹脂組成物は、後述の実施例で支持される如く、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に実用化レベルの常態物性（乾燥強度）（特に耐衝撃性及び柔軟性）を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水環境下物性のものが容易に得られる。

【0072】(1) 即ち、本発明のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉ないし熱可塑性樹脂組成物からなる成形品等は、

1) 成形品等の応力伸びが10%以上のものが容易に得られる。

【0073】2) 同じく水蒸気透過性が、格段に改良された。

【0074】3) 熱可塑性樹脂組成物において、フィルム化させる為の、即ち、樹脂弾性率と可塑剤量との比較において、可塑剤量が大幅に減少ないし無可塑剤処方が可能となった。

【0075】4) 同じく可塑剤の保持能力が格段に向上した。

【0076】5) 安価な鉱物質フィラー（例：タルク・炭酸カルシウム等）を50wt%まで、良好な成形性を維持しながら混合できる様になった。

【0077】6) 射出成形品の曲げ弾性を下げ、可撓性を与えることができた。

という、新しい効果も見いだされた。しかも、生分解性は尚も確保されている。

【0078】これらの効果は、澱粉のアルコール性水酸基を介して導入したアシル基（エステル）と末端水酸基が略封鎖されたグラフトポリラクトンとの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適度な結晶性・極性分布、内部可塑化、さらには、ほとんどの澱粉アルコール性水酸基の封鎖及びグラフトポリラクトンの末端水酸基が略封鎖された等に起因すると推定される。

【0079】(2) そして、本発明のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉の製造方法は、従来の高度エステル化澱粉やポリエステルグラフト重合澱粉の製法では予想されない下記のような作用・効果を奏する。

【0080】低温でのポリエステルグラフト化（開環重合）を行う新しい方法の発見により、澱粉の熱解裂による低分子化が防止される。また、澱粉を予めエステル化／グラフト化の共通触媒により下記式の如く、澱粉のア

ルコール性水酸基を活性化処理（アニオン化）して、ラクトングラフト重合反応とエステル化反応を同一系内で生じさせることができる。

Starch-O⁻M⁺ (M⁺ : 金属イオン)

これにより、重合反応機構上、ポリエステルホモポリマーの生成を防ぎ、澱粉上に確実にグラフト側鎖を生じさせることが可能となる。

【0081】更に、エステル化反応を加えることにより、開環重合の停止を行なながら、同時にグラフトポリラクトン末端水酸基の封鎖が可能となるために、グラフト側鎖の重合度が低くとも生成物は疎水性となり、水中でのハンドリング・回収が容易となった、即ち、これは、毒性の無い、安価な触媒を使用して、側鎖重合度の色々異なったエステル化ポリエステルグラフト重合澱粉の製造が、反応制御容易に可能ということを意味している。

【0082】

【実施例】以下に、本発明の効果を確認するために、比較例と共に実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。なお、以下の説明で配合単位を示す「部」は、とくに断らない限り重量単位を意味する。 A-1. エステル化ポリエステルグラフト化澱粉の調製（合成）：

【実施例1】 図1に示す処方により、澱粉に触媒と非水溶媒（極性溶剤）を加えて加温混練したものに、 ϵ -カプロラクトンを加えてグラフト化後、酢酸ビニルモノマーを加えてエステル化を行って、エステル化ポリエステルグラフト化澱粉を調製した。

【0083】 【実施例2】 図2に示す処方により、澱粉を極性溶剤中で糊化後、触媒を加え、さらに、 ϵ -カプロラクトン及びプロピオン酸ビニルモノマーを加えて、エステル化及びグラフト化を同時的に行って、エステル化ポリエステルグラフト化澱粉を調製した。

【0084】 【実施例3】 図3に示す処方により、酸化澱粉に触媒と非水溶媒（極性溶剤）を加えて加温混練したものに、 ϵ -カプロラクトンを加えてグラフト化後、酢酸ビニルモノマーを加えてエステル化を行って、エステル化ポリエステルグラフト化澱粉を調製した。

【0085】 【実施例4】 図4に示す処方により、高置換アセチル化澱粉に触媒と水と非水溶媒（極性溶剤）を加えて加温混練したものに、 ϵ -カプロラクトンを加えてグラフト化後、酢酸ビニルモノマーを加えてエステル化を行って、エステル化ポリエステルグラフト化澱粉を

調製した。

【0086】 【比較例1】 図4に示す処方により、酸処理澱粉を極性溶剤中で糊化後、触媒を加え、さらに、無水酢酸を加えてエステル化を行ない高置換度のエステル化澱粉を調製した。

【0087】 【比較例2】 図5に示す処方により、澱粉に極性溶媒及び触媒（アルカリ金属塩）を加えて攪拌したものに、 ϵ -カプロラクトンおよび触媒（トリエチルアミン）を加えて反応させてグラフト化澱粉を調製した。

【0088】 A-2. 上記各実施例・比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0089】 なお、比較例2は、冷水では回収効率が非常に悪いので、代わりに有機溶媒（具体的にアセトン）を使用して回収したものをサンプルとした（以下、同じ）。

【0090】 (1) グラフト化分子置換度 (M.S.) : 前述の通りである。

【0091】 (2) エステル化置換度 (D.S.) : 澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての2, 3, 6位の反応性水酸基及びグラフト化ポリエステル末端水酸基のうち、どれだけがエステル結合に変わったかを示す割合。置換度3が全て変わった状態 (100%)。

【0092】

【表1】

	分子置換度	エステル化置換度
実施例1	2. 17	1. 98
実施例2	1. 24	2. 57
実施例3	0. 55	2. 78
実施例4	0. 31	2. 69
比較例1	—	2. 45
比較例2	1. 9	—

【0093】 また、各実施例・比較例における水中での反応生成物の回収の容易さは、下記表2に示す通りであった。

【0094】

【表2】

反応生成物の水中回収時の状況	
実施例 1	白色で疎水性の固体。容易に滤過・洗浄・脱水が出来る。
実施例 2	同 上
実施例 3	同 上
実施例 4	同 上
比較例 2	非常に柔らかいゴム状。滤過・分散洗浄・脱水困難。

【0095】B-1. 試験例：

【試験例1】実施例1のエステル化ポリエステルグラフト化澱粉（アセチル化カプロラクトン開環重合体グラフト化澱粉）、比較例1（高置換度アセチル化澱粉）、比較例2（ε-カプロラクトン開環重合体グラフト澱粉）の各々100部に対し、可塑剤（トリアセチン）を、略同じレベルの引張り弾性率を示すように、それぞれ表示部数配合して各樹脂組成物を調製した。

【0096】各樹脂組成物を、120℃でエクストルージョン後、射出成形してJIS標準のダンベル試験片、20曲げ試験片、円盤試験片を調製する。

【0097】これらの試験片を使い、下記項目の物性試験を下記方法に従って行なった。

【0098】(1) 引張弾性率・引張強度・破断時伸び・*

* 応力伸び…JIS K 7113

(2) 吸湿性…上記1号形小型試験片を23℃・75%湿度に96時間保存後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。

【0099】(3) 吸水性…上記1号形小型試験片を20℃の冷水中に24時間浸漬した後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。（表面水分は除く）

それらの試験結果を、表3に示すが、実施例1は、比較例1・2に比して、同じレベルの引張弾性率を得るために、可塑剤の量が少なくて済むと共に、引張強度・韌性等において優れ、さらには、耐水性、吸水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。

【0100】

【表3】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
可塑剤（部）	20	60	30
引張り弾性率：条件A	6538	5863	6908
条件B	3296	4165	1078
最大引張り強度：条件A (Kg/cm ²)	150.0	118.2	135.3
条件B	92.0	68.4	18.6
破壊時伸び(%)：条件A	36.7	21.8	28.9
条件B	93.0	19.5	82.0
応力伸び(%)：条件A	11.5	3.0	8.5
条件B	12.4	4.5	4.7
吸湿性(%)：条件B	3.1	3.9	9.7
吸水性(%)	3.5	5.8	11.7

注) 条件A: 50%・23℃・72時間調湿直後

条件B: 75%・23℃・96時間保存後

【0101】【試験例2】実施例2（プロピロニル化カプロラクトングラフト化澱粉）、比較例1、及び比較例2の各生成物100部に対し、可塑剤（トリプロピオニン）を表4に示す各部数配合してフィルムの伸び率が略合致するように、各樹脂組成物を調製した。

【0102】該各樹脂組成物を、120℃でエクストルージョンして、厚さ30μのフィルムを作成する。

【0103】このフィルムを坪量125g/m²の両面クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネー

ト紙を調製する。該ラミネート紙を用いて、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

【0104】(1) 水蒸気透過性…JIS Z 0208
(2) 耐水性…コブ法(60分接触) JIS P 8140

(3) 耐折強度…JIS P 8114 この、耐折強度はフィルムの可塑剤保持力の尺度となる。

【0105】それらの試験結果を表3に示すが、実施例2は、比較例1・2に比して、耐水蒸気透過性、耐水性

等の水分環境下物性も格段に向かっていることが分かる。さらに、可塑剤保持性も実施例2は、比較例1・2のいずれに比しても格段に高いことが分かる。

* 【0106】
【表4】

	実施例2	比較例1	比較例2
可塑剤(部)	30	50	30
水蒸気透過性(g/24h·m ²)	250	945	780
耐水性(g/m ²)	4.5	4.8	10.5
耐折強度(回) : 条件A : 条件B	895 1000<	65 22	120 115

注) 条件A: 50%・23℃・72時間調湿直後
条件B: 75%・23℃・96時間保存後

【0107】[試験例3] 実施例3(アセチル化カプロラクトングラフト化澱粉)、比較例1及び比較例2の各生成物に100部に対して、可塑剤(トリアセチン)及びフィラー(タルク)を表5に示す各部数配合して各樹脂組成物を調製した。

【0108】該各樹脂組成物を、下記成形条件で射出成形によりJIS標準曲げ試験片(JIS K 7203)を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

* 【0109】成形条件: 温度=165℃、射出圧=1次(65%)2次(35%)3次(30%)、射出成形機=日精樹脂工業製PS-40

それらの試験結果を表5に示すが、実施例3は、比較例1・2に比して、無機質フィラーを多量に配合でき、かつ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく、剛さの低い成形品が得易いことが分かる。

【0110】

※ 【表5】

	実施例3	比較例1	比較例2
可塑剤(トリアセチン)	10	10	10
曲げ強度 タルク: 30 タルク: 50	298 568	536 成形不能	415 成形不能
曲げ弾性率タルク: 30 タルク: 50	25439 57300	62914 —	55200 —

【0111】[試験例4] 実施例4(アセチル化カプロラクトングラフト化澱粉)、比較例1のそれぞれ1gを20gの頁岩土壌に混ぜ、最大容水量60%となるように水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、25℃で、分解により発生する炭酸ガス量を測定して生分解性の試験を行った。

★ 【0112】それらの試験結果を表6に示すが、実施例4は、比較例1・2に優るとも劣らない生分解性が維持されていることが分かる。

【0113】

【表6】

★

炭酸ガス発生量(mL)	実施例4	比較例1	比較例2
4時間後	6.2	6.4	5.9
12時間後	15.5	15.8	16.5
24時間後	30.1	26.9	28.0

【0114】[試験例5] 実施例4及び比較例1の各生成物について、ガラス転移点を「島津熱流束示差走査熱量計DSC-50」で、下記条件により分析した。

【0115】条件…サンプル量: 8.600mg, セル: アル

ミニウム、
ガス種類/流量: 窒素/50.00mL/min
加熱速度: 10℃/min, ホールド温度: 220℃
それらの試験結果を表7に示すが、実施例1は、比較例

1に比してガラス転移温度が低温側にも存在し、可塑剤なしでも成形可能であることが分かる。

【0116】

【表7】

	実施例 4	比較例 1
オンセット	73. 41°C	177. 86°C
エンドセット	87. 24	184. 31

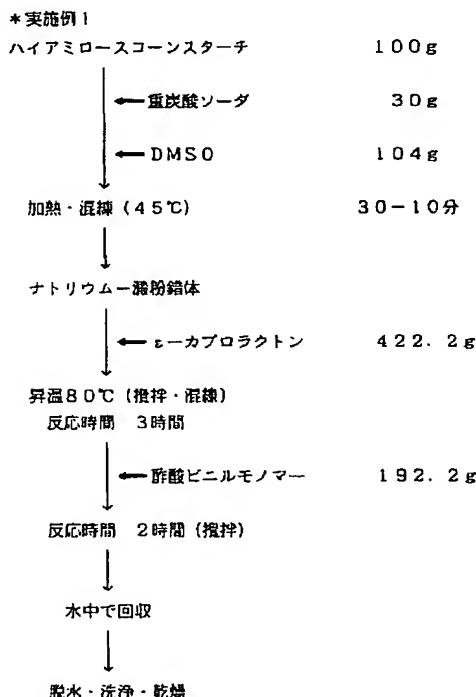
【0117】オンセット：転移開始温度

エンドセット：転移終了温度

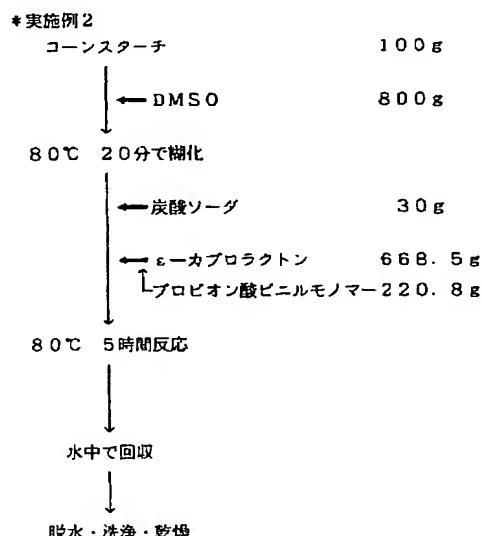
合わせてガラス転移温度領域

【図面の簡単な説明】

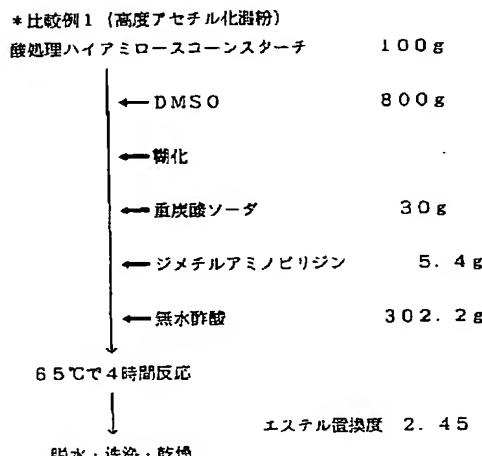
【図1】



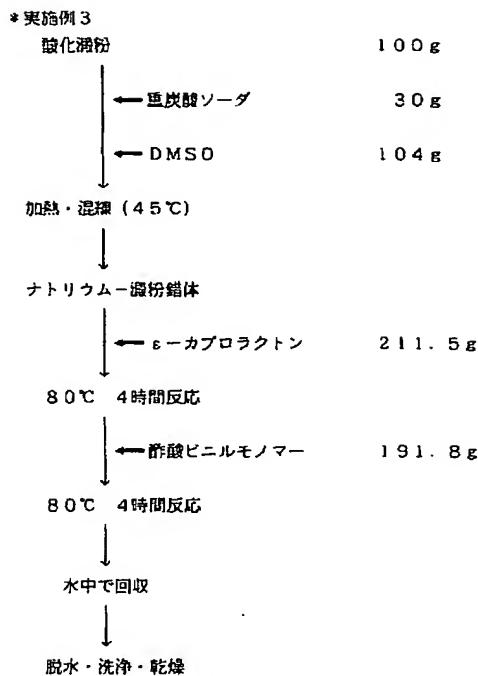
【図2】



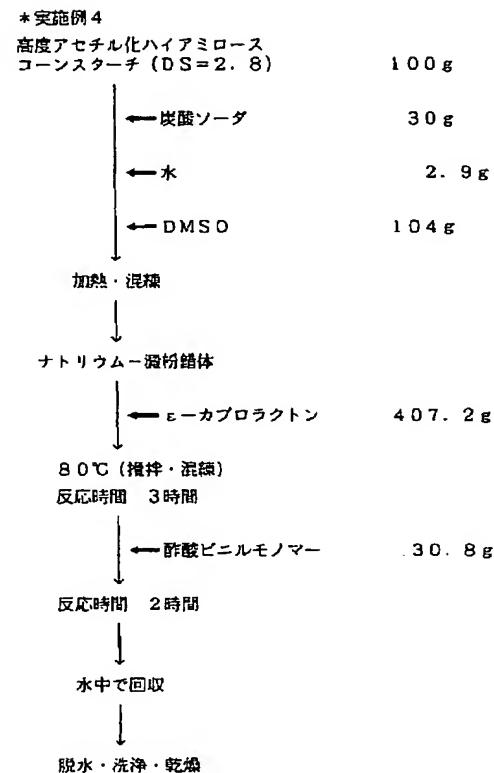
【図5】



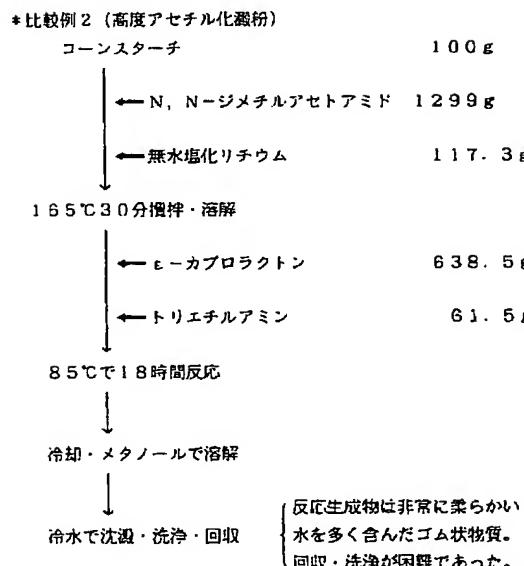
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 奥村 康仁
愛知県愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日
本コーンスター株式会社 開発研究所
内

(72) 発明者 田中 浩
愛知県愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日
本コーンスター株式会社 開発研究所
内